

---

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

---

(11)Publication number : 2002-088138

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

---

(51)Int.Cl.

C08G 59/62

---

(21)Application number : 2000-280184

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.09.2000

(72)Inventor : OGAWA AKIRA

TERAO AKIMITSU

WAKI HIROSHI

---

### (54) EPOXY RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition without generating a harmful halogen compound in combustion having excellent flame retardance and excellent physical properties of a cured product.

SOLUTION: This epoxy resin composition is obtained by compounding (a) a polyepoxy compound represented by general formula (I) (n is a number of 0.1-20; Z is a direct bond, a 1-4C alkylidene group or SO<sub>2</sub>; X is a hydrogen atom or a glycidyl group; X in an amount of  $\geq 10\%$  is a glycidyl group) with at least one kind of a phosphorus compound selected from the group consisting of an aromatic phosphinic acid ester, an aromatic phosphonic acid ester and an aromatic phosphoric ester which contain at least one phenolic hydroxy group.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

AN 2002:233112 CAPLUS  
 DN 136:263954  
 ED Entered STN: 27 Mar 2002  
 TI Flame retardant and halogen free epoxy compositions with good curability  
 IN Ogawa, Akira; Terao, Akimitsu; Waki, Hiroshi  
 PA Asahi Denka Kogyo K. K., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-62  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002088138	A	20020327	JP 2000-280184	20000914 <--
PRAI	JP 2000-280184		20000914		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2002088138	ICM	C08G059-62
	IPCI	C08G0059-62 [ICM,7]; C08G0059-00 [ICM,7,C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-62 [I,A]

OS MARPAT 136:263954

AB The compns., useful for sealants or adhesives in printed circuit boards and elec. insulating powder coatings, comprise: (A) 100 parts an epoxy polymer containing alkylidene, SO<sub>2</sub>, or glycidyl group, (B) 1-100 parts a P-containing compound selected from aromatic phosphinic acid ester, aromatic phosphonic acid ester and aromatic phosphate, and (C) an epoxy ring-opening catalyst. A typical B compound was prepared from 114 parts bisphenol A and 297 parts bis(2,6-dimethylphenyl)phosphoric acid chloride at 25-30°.

ST bisphenol A arom phosphate fireproofing agent epoxy compn; flame retardant phosphorus contg curable epoxy compn

IT Phosphorus acids

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (esters, flame retardant; flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT Fire-resistant materials

Fireproofing agents

(flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT Epoxy resins, preparation

RL: CPS (Chemical process); IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical process); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); PROC (Process); USES (Uses)  
 (flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT Halogens

RL: MSC (Miscellaneous)

(flame retardant halogen-free epoxy compns. containing phosphorus-based esters)

IT Polyphosphates

RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (triphosphates, flame retardant; flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 25085-99-8P, Bisphenol A diglycidyl ether homopolymer 28906-93-6P, Bisphenol A diglycidyl ether-epichlorohydrin copolymer

RL: CPS (Chemical process); IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical process); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); PROC (Process); USES (Uses)  
 (flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 80-05-7, Bisphenol A, reactions 81639-99-8, Di(2,6-dimethylphenyl)phosphoryl chloride

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 181119-56-2P  
RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP  
(Preparation); USES (Uses)  
(flame retardant; flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 3957-64-0 ✓ 405197-26-4 ✓  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(flame retardant; flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 461-58-5, Dicyandiamide  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(hardening agent; flame retardant epoxy compns. with good curability)

IT 931-36-2, 2-Ethyl-4-methylimidazole  
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(hardening catalyst; flame retardant epoxy compns. with good  
curability)

DERWENT-ACC-NO: 2002-447907

DERWENT-WEEK: 200306

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin composition for copperclad laminated plate, sealant, adhesive, powder paint and electric insulation paint, comprises polyepoxy compound and at least one aromatic organophosphorus compound

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DENKA KOGYO KK[ASAE]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0280184 (September 14, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 2002088138 A</u>	March 27, 2002	N/A	013	C08G 059/62

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002088138A	N/A	2000JP-0280184	September 14, 2000

INT-CL (IPC): C08G059/62

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002088138A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An epoxy resin composition comprises:

(A) a polyepoxy compound (I); and

(B) at least one P-containing compound containing at least one phenolic hydroxyl group, such as aromatic phosphinate, aromatic phosphonate and aromatic phosphate.

DETAILED DESCRIPTION - An epoxy resin composition comprises:

(A) a polyepoxy compound of formula (I); and

(B) at least one P-containing compound containing at least one phenolic hydroxyl group, such as aromatic phosphinate, aromatic phosphonate and aromatic phosphate.

n = 0.1-20;

Z = direct bond, 1-4C alkylidene group or SO<sub>2</sub>; and

X = H or glycidyl group (at least 10% of X).

USE - The composition is used for copperclad laminated plate, sealant, adhesive, powder paint and electric insulation paint (all claimed). Generally, it is used in electric/electronic, car and paint applications where fire retardancy is demanded.

ADVANTAGE - The composition provides high fire retardancy and high performance cured product which evolves less halogens at combustion (claimed).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION COPPER CLAD LAMINATE PLATE SEAL ADHESIVE  
POWDER PAINT ELECTRIC INSULATE PAINT COMPRISE POLYEPOXIDE COMPOUND  
ONE AROMATIC ORGANO PHOSPHORUS COMPOUND

## \* NOTICES \*

---

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] About an epoxy resin constituent, in detail, this invention is excellent in fire retardancy, and relates to the epoxy resin constituent which can be used suitable for the electrical and electric equipment and an electronic use, an automotive application, a paint, etc.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in the adhesive property over various base materials, thermal resistance, chemical resistance, an electrical property, a mechanical characteristic, etc., the epoxy resin is widely used as casts, such as electronic parts, an electrical machinery and apparatus, and autparts, a paint, adhesives, a fiber processing agent, etc.

[0003] Since an epoxy resin is an inflammability, when using it for uses, such as an electrical machinery and apparatus, electronic parts, and autparts, it has used the bromination epoxy resin in order to prevent or delay a fire. The hardened material which fire retardancy was given and was excellent with the high reactivity of an epoxy group is obtained by introducing a halogen which is represented by the epoxy resin at a bromine. However, have come to let the bad influence to environment be a problem by generating the halogenated compound which are detrimental matter, such as a hydrogen halide, by using these bromination epoxy resin at the time of combustion. For this reason, the demand of the fire-resistant epoxy resin which does not use a halogenated compound is increasing.

[0004] In order to solve the above problems, to give fire retardancy is tried by replacing with a halogenated compound and using phosphorus compounds, and, generally triphenyl phosphate is known as a Lynn system flame retarder. However, the influence on physical properties – the flameproofing effect is not only small, but its vaporization nature is high, and carry out bleeding of the triphenyl phosphate, and spoil the appearance of a resin or it lowers the softening temperature of a resin – also has the large fault. Although adding hydroxyl content polyphosphoric acid ester to thermosetting resin was proposed by JP,54-32818,B and JP,7-233184,A as a method of suppressing the influence on resin physical properties, the flameproofing effect was still inadequate.

[0005] The bisphenol type epoxy resin of the many organic functions which epichlorohydrin is made to react to the hydroxyl group of the second class further, and are acquired to the diglycidyl ether of the usual-bisphenol compound on the other hand is proposed (for example, a U.S. Pat. No. 4623701 specification, JP,1-168722,A, JP,3-255934,A, JP,6-248055,A, JP,6-298904,A, JP,7-173250,A, etc.). Using the diglycidyl ether compound of a bromination bisphenol compound also here is proposed. However, the attempt which attains flameproofing combining \*\* phosphorus compounds to the above-mentioned bisphenol type epoxy resin is not made at all.

[0006] Therefore, the purpose of this invention is to offer the epoxy resin constituent which had little generating of a halogenated compound detrimental at the time of combustion, and was excellent in fire retardancy, and was excellent in the physical properties of a hardened material.

#### [0007]

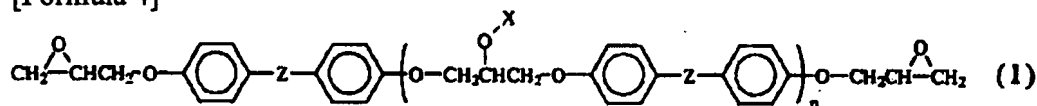
[0007]

- 1 [Means for Solving the Problem] The epoxy resin constituent which it comes to blend combining the specific poly epoxy compound and specific specific \*\* phosphorus compounds found out that the hardened material which was excellent in fire retardancy and was moreover excellent also in various physical properties could be offered, and this invention persons reached this invention, as a result of
- 5 repeating examination wholeheartedly.

[0008] namely, (\*\*) -- the epoxy resin constituent which comes to blend at least a kind of \*\* phosphorus compounds chosen from the group which consists of the aromatic phosphinic acid ester, aromatic phosphonate, and aromatic phosphoric ester which have the poly epoxy compound and at least one (b) phenolic hydroxyl group which are expressed with the following general formula (I) is offered

[0009]

[Formula 4]



(Although n expresses the number of 0.1-20 among a formula, Z expresses the alkylidene machine or SO<sub>2</sub> of direct coupling and the carbon atomic numbers 1-4 and X expresses a hydrogen atom or a glycidyl group, 10% or more of X expresses a glycidyl group.)

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the epoxy resin constituent of this invention is explained in detail.

[0011] As an alkylidene machine of the carbon atomic numbers 1-4 expressed with Z, bases, such as methylidyne one, an ethylidene, a propylidene, and butylidene, are raised among the above-mentioned general formula (I), for example. moreover, n -- 0.1-20 -- although especially the number of 1-15 is expressed and X expresses a hydrogen atom or a glycidyl group -- X -- especially 30% or more is a glycidyl group 10% or more Since the content of the polyfunctional epoxy compound of three or more organic functions decreases when n of less than 0.1 and less than 10% of X is a glycidyl group (for example, since there is a possibility that the problem of the intensity of a hardened material falling may arise), it is not desirable.

[0012] (\*\*) of this invention -- the poly epoxy compound expressed with the above-mentioned general formula (I) of a component can be easily manufactured by making the diglycidyl ether and epichlorohydrin of the bisphenols which have the second class hydroxyl group in a monad react to the bottom of existence of alkali and a layer move catalyst

[0013] As alkali, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are raised here, for example. as a layer move catalyst For example, tetramethyl ammonium chloride, tetrabutyl ammonium bromide, Methyl-trioctyl-ammonium chloride, methyl tridecyl ammonium chloride, N and N-dimethylpyrrolidinium chloride, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium iodide, N-butyl-N-methyl pyrrolidinium bromide, N-benzyl-N-methyl pyrrolidinium chloride, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium bromide, N-butyl-N-methyl mol HORINIUMU bromide, N-butyl-N-methyl mol HORINIUMU iodide, N-allyl-compound-N-methyl mol HORINIUMU bromide, N-methyl-N-benzyl piperidinium chloride, N-methyl-N-benzyl piperidinium bromide, N and N-dimethyl piperidinium iodide, N-methyl-N-ethyl piperidinium acetate, N-methyl-N-ethyl piperidinium iodide, etc. are raised, and tetramethyl ammonium chloride is desirable especially.

[0014] the 1Eq or more especially of the amount of the epichlorohydrin used in this reaction is used in 2-10Eq to 1Eq of hydroxyl groups of diglycidyl ether, and 0.1-2.0 mols of 0.3-1.5 mols of alkali are especially used to 1Eq of hydroxyl groups glycidyl-ized -- having -- a layer move catalyst -- the total weight of a reaction agent -- receiving -- 0.01-10-mol % -- especially -- 0.2-2-mol % -- it is used Although this reaction can also be performed under a hydrocarbon, the ether, or a solvent like a ketone, superfluous epichlorohydrin can also be used as a solvent. Side reaction happens mostly and is not desirable, if especially this reaction is performed in 30-80 degrees C, 20-100 degrees C of reactions become it slow that it is less than 20 degrees C, a prolonged reaction is needed and 100 degrees C is

exceeded. This process is indicated by H.BATZER AND S.A.ZAHIR, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL 19 PP.609-617 (1975), etc., for example. Moreover, this method is also applicable although the manufacture method of the glycidyl ether of secondary alcohol is proposed by JP,5-239181,A. Moreover, the method of using dimethyl sulfoxide is proposed by JP,1-168722,A and JP,5-5020,A, and it can also manufacture by this method.

[0015] The diglycidyl ether of the bisphenol compound which has at least one hydroxyl group in a monad here The one-step method which is a well-known compound, and a bisphenol compound and epichlorohydrin are made to react and is manufactured, Or which method of the two step method which the diglycidyl ether of a bisphenol compound and the bisphenol compound of low molecular weight are made to react, and is manufactured may be used. As a bisphenol compound which can offer this A methylidyne bisphenol (bisphenol F), an ethylidene bisphenol, an isopropylidene bisphenol (bisphenol A), a butylidenebis phenol, biphenol, a sulfone bisphenol (bisphenol S), etc. are raised.

[0016] It can also be used for the epoxy resin constituent of this invention combining other poly epoxy compounds with the poly epoxy compound of a (b) component. In this case, it is desirable among [ all ] the poly epoxy compound to occupy especially 40 % of the weight or more 20% of the weight or more, and the poly epoxy compound of a (b) component is [ a possibility that only the hardened material in which physical properties are inferior may be obtained ] and is not desirable at less than 20 % of the weight.

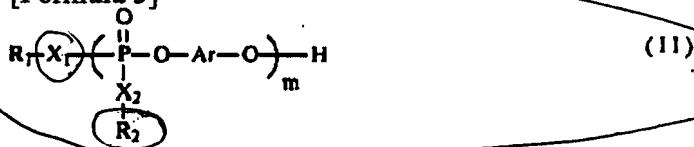
[0017] As a poly epoxy compound besides these, for example Hydroquinone, A resorcinol, a pyrocatechol, a phloroglucinol, dihydroxy naphthalene, Biphenol, a methylene bisphenol (bisphenol F), a methylene screw (o-cresol), An ethylidene bisphenol, an isopropylidene bisphenol (bisphenol A), An isopropylidene screw (o-cresol), tetrabromobisphenol A, 1, 3-screw (4-hydroxy cumyl benzene), 1, 4-screw (4-hydroxy cumyl benzene), 1, 1, 3-tris (4-hydroxyphenyl) butane, 1, 1 and 2, 2-tetrapod (4-hydroxyphenyl) ethane, A thio bisphenol, a sulfo bisphenol, an oxy-bisphenol, A phenol novolak, an orthochromatic cresol novolak, an ethylphenol novolak, A butylphenol novolak, an octyl-phenol novolak, a resorcinol novolak, The bisphenol A novolak, a bisphenol F novolak, a terpene diphenol, (1-(4- )) 1- The poly GURIJIRU ether compound of polyhydric-phenol compounds, such as a (4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl phenyl ethylidene bisphenol; The above-mentioned polyhydric-phenol combination an object -- poly glycidyl ether compound [ of ethylene oxide and/or a propylene-oxide addition product ]; -- poly glycidyl ether compound [ of the hydrogenation object of the above-mentioned polyhydric-phenol compound ]; -- ethylene glycol -- A propylene glycol, a butylene glycol, hexandiol, a polyglycol, A thiodiglycol, a glycerol, a trimethylol propane, a pentaerythritol, Poly glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as a sorbitol and dicyclopentadiene dimethanol; A maleic acid, A fumaric acid, an itaconic acid, a succinic acid, a glutaric acid, a suberic acid, an adipic acid, An azelaic acid, a sebacic acid, a dimer acid, a trimer acid, a phthalic acid, an isophthalic acid, A terephthalic acid, trimellitic acid, a trimesic acid, pyromellitic acid, a tetrahydrophthalic acid, Aliphatic series, such as hexahydrophthalic acid and a methylene tetrahydrophthalic acid, Aromatic or homopolymer [ of the glycidyl ester of alicycle group polybasic acid and glycidyl methacrylate ] or copolymer;N, and N-diglycidyl aniline, The epoxy compound which has glycidyl amino groups, such as screw (4-(N-methyl-N-GURISHIJIRUAMINO) phenyl) methane; Vinyl cyclohexene diepoxide, JISHIKURO pentane diene diepoxide, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, 3 4 - Epoxy-6-methyl cyclohexyl methyl-6-methylcyclohexane carboxylate, The epoxidation object of annular olefin compounds, such as a screw (3, 4-epoxy-6-methyl cyclohexyl methyl) horse mackerel peat; An epoxidation polybutadiene, Heterocyclic compounds, such as epoxidation conjugate diene polymers, such as an epoxidation styrene-butadiene copolymerization object, and triglycidyl isocyanurate, are raised. Moreover, what carried out macromolecule quantification with the thing in which internal bridge formation was carried out by the prepolymer of an end isocyanate, or the active hydrogen compound of a multiple valued is sufficient as these epoxy resins.

[0018] (\*\*) of this invention -- it is a kind at least and the compound which is chosen from the group which the \*\* phosphorus compounds of a component become from the aromatic phosphinic acid ester, aromatic phosphonate, and aromatic phosphoric ester which have at least one phenolic hydroxyl group

and which is specifically expressed with the following general formula (II) is raised

[0019]

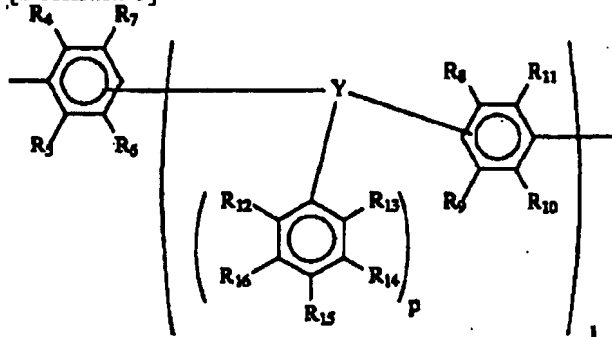
[Formula 5]



(m expresses the number of 1-5 among a formula, and (X<sub>1</sub>) and (X<sub>2</sub>) express -O-, -N(R<sub>3</sub>)-, or direct coupling.) R<sub>1</sub> And (R<sub>2</sub>) an alkyl group, an aryl group, or -Ar-OH -- expressing -- R<sub>3</sub> a hydrogen atom or an alkyl group -- expressing -- R<sub>3</sub> [ or ] R<sub>1</sub> Or R<sub>2</sub> together -- becoming -- a ring -- it can also form -- Ar -- the following -- the basis expressed with the formula of [-izing 6] is expressed

[0020]

[Formula 6]



(R<sub>4</sub>-R<sub>16</sub> express independently a hydrogen atom, an alkyl group, or a hydroxyl group among a formula, respectively, direct coupling, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, or -SO<sub>2</sub>- is expressed, Y expresses -CR<sub>17</sub>= at the time of p= 1 at the time of p= 0, R<sub>17</sub> expresses a hydrogen atom or an alkyl group, and l expresses 0-2.)

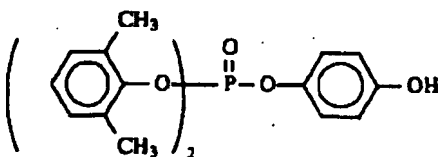
[0021] The inside of the above-mentioned general formula (II), and R<sub>1</sub> And R<sub>2</sub> As an alkyl group expressed For example, a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, an isobutyl, The second butyl, tertiary butyl, an amyl, an isoamyl, the second amyl, the third amyl, A hexyl, an iso hexyl, a heptyl, an octyl, an iso octyl, the third octyl, 2-ethylhexyl, a nonyl, an iso nonyl, a desyl, isodecyl, a undecyl, Bases, such as a dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl one, heptadecyl, and octadecyl, were raised, as an aryl group, the phenyl and the naphthyl could be raised and these could be replaced by the above-mentioned alkyl group 1-5 times, for example. Moreover, R<sub>3</sub> As an alkyl group expressed with R<sub>4</sub> -R<sub>17</sub> to a row, a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, an isobutyl, the second butyl, tertiary butyl, an amyl, an isoamyl, the second amyl, the third amyl, a hexyl, an iso hexyl, a heptyl, an octyl, an iso octyl, the third octyl, 2-ethylhexyl, a nonyl, an iso nonyl, a desyl, isodecyl, etc. are raised, for example. Moreover, R<sub>3</sub> R<sub>1</sub> Or R<sub>2</sub> As a ring which can be formed, a piperidine ring etc. is raised, for example.

[0022] The \*\* phosphorus compounds expressed with these general formulas (II) are concretely indicated to the following.

[0023]

[Formula 7]

化合物No. 1

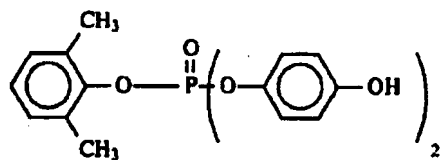




[0024]

[Formula 8]

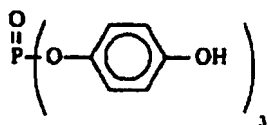
化合物No 2



[0025]

[Formula 9]

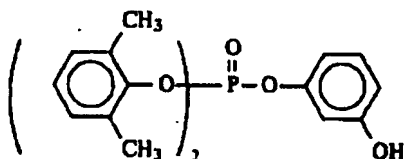
化合物No 3



[0026]

[Formula 10]

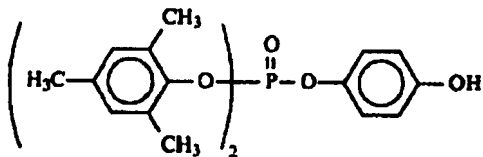
化合物No 4



[0027]

[Formula 11]

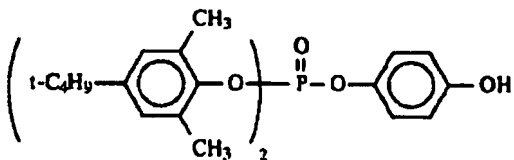
化合物No 5



[0028]

[Formula 12]

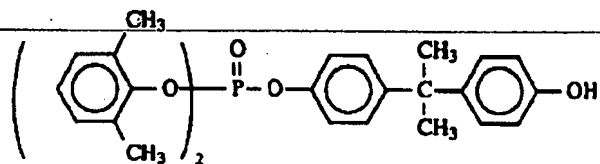
化合物No 6



[0029]

[Formula 13]

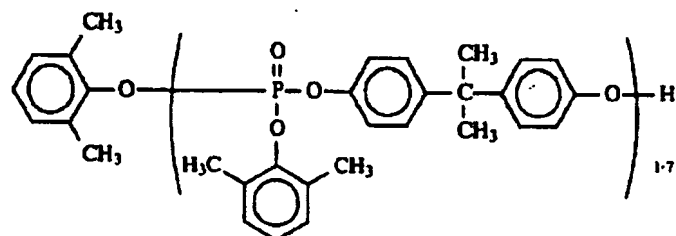
化合物No. 7



[0030]

[Formula 14]

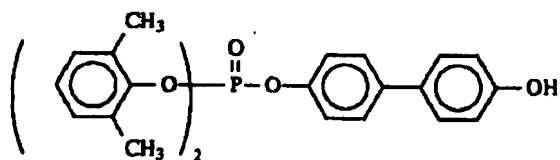
化合物No. 8



[0031]

[Formula 15]

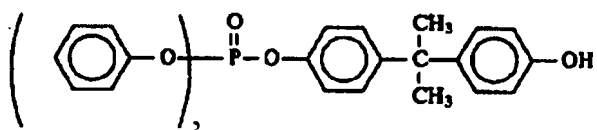
化合物No. 9



[0032]

[Formula 16]

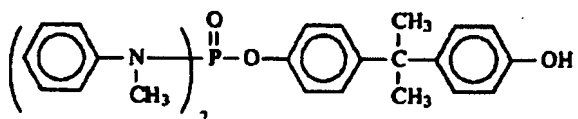
化合物No. 10



[0033]

[Formula 17]

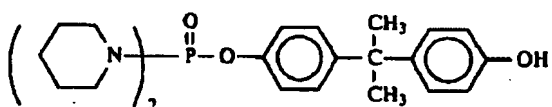
化合物No. 11



[0034]

[Formula 18]

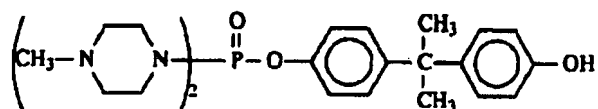
化合物No. 12



[0035]

[Formula 19]

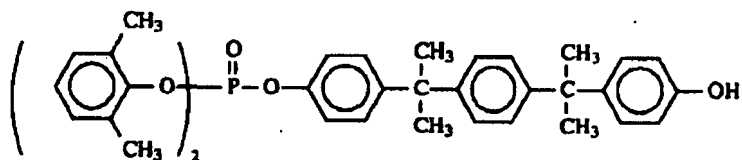
化合物No 1 3



[0036]

[Formula 20]

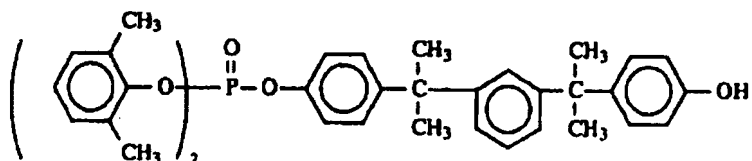
化合物No 1 4



[0037]

[Formula 21]

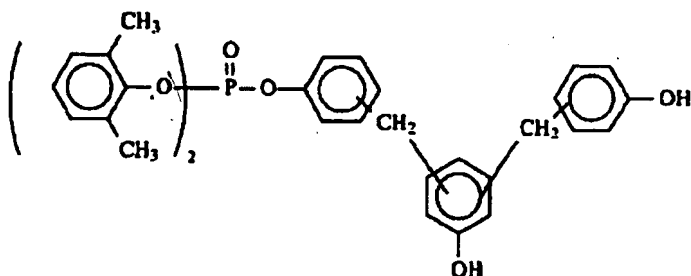
化合物No 1 5



[0038]

[Formula 22]

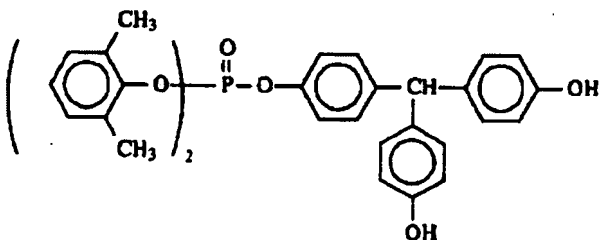
化合物No 1 6



[0039]

[Formula 23]

化合物No 1 7



[0040] Since it excels in the stability at the time of what has only one phenolic hydroxyl group in a skeleton combining with the poly epoxy compound also in these \*\* phosphorus compounds, it is desirable, and among a general formula (II), since 1 in the basis expressed with Ar excels [ thing / of 1 or 2 ] in water resistance, it is still more desirable.

[0041] After especially the synthetic method of the \*\* phosphorus compounds of the (b) component of this invention is not limited, and it can compound it like the usual phosphoric ester compound, for example, it carries out the heating desalting acid of 2 and 6-dimethylphenol and the phosphorus oxychloride to the bottom of existence of an amine system catalyst in the case of compound No.1, it is easily compoundable by making hydroquinone react further according to a Lewis-acid catalyst. Here, although the compound with which it comes to carry out phosphoric-acid esterification of the both ends may be obtained as a side reaction product or unreacted hydroquinone may remain, if the content of the \*\* phosphorus compounds of this invention exceeds 50 % of the weight, it can be used as it is.

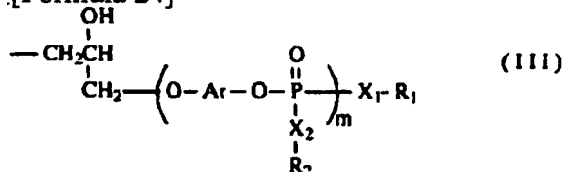
However, since there is a possibility of having a bad influence on physical properties when TORI (substituent content) phenyl phosphate remains, it is not desirable. Since a diphenyl object can be alternatively acquired by using the phenol (that R4 in the basis expressed with Ar among a general formula (II) and whose R5 are methyl groups) which has a methyl group for 2 and 4-grade, it is desirable.

[0042] Although the epoxy resin constituent which was excellent in fire retardancy using this invention combining the poly epoxy compound of a (b) component and the \*\* phosphorus compounds of a (b) component is offered The combination ratio receives the 100 in all weight section in poly epoxy compounds other than a (b) component, when poly epoxy other than a (b) component and a (b) component is used. It considers as 5 - 50 weight section preferably. the \*\* phosphorus compounds 1 of a (b) component - the 100 weight sections -- Furthermore, when poly epoxy other than a (b) component, a (b) component, and a (b) component is used, poly epoxy compounds other than a (b) component and the total amount of a curing agent are received. Since the thing excellent in physical properties fire-resistant with the thing to which the Lynn content becomes 0.5 - 8 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight and to do for amount use, and various is obtained, it is desirable.

[0043] (b) a component -- receiving -- (\*\*) -- the case where a component is mixed -- the inside of a hardened material -- setting -- (\*\*) -- the glycidyl group of a component, and (\*\*) -- a part or all of a component -- an addition reaction -- carrying out -- the following formula (III) Although it is thought that the substructure is formed Since there is an inclination for alkali resistance to fall when there are many amounts of an unreacted (b) component, it is desirable to use together the epoxy ring breakage catalyst which can promote the above-mentioned addition reaction, or to carry out the addition reaction of a (b) component and the (b) component beforehand.

[0044]

[Formula 24]



[0045] the above -- it thinks from things and a thing which become 0.1-0.8 mols preferably and which is done for amount use is desired less than one mol of \*\* phosphorus compounds of a (b) component to 1 weight per epoxy equivalent of the poly epoxy compound of a (b) component

[0046] (b) About the method of adding a (b) component beforehand to a component, it can carry out by the well-known method. A reaction uses an epoxy ring breakage catalyst if needed, and is performed by agitating under reduced pressure if needed under 30-200-degree C heating using a suitable solvent. As a reaction solvent, these two or more kinds of mixed solvents etc. are raised to sulfo KISAIDO rows, such as amides, such as aromatic hydrocarbons, such as ether, such as ester, such as ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and an isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, a dioxane, and a

tetrahydrofuran, toluene, and a xylene, a dimethylformamide, and a dimethylacetamide, and dimethylsulfoxide, for example.

[0047] As the above-mentioned epoxy ring breakage catalyst, imidazole derivatives, such as phosphonium salt, such as phosphines, such as quarternary ammonium salt, such as tertiary amines, such as a benzyl dimethylamine, and tetramethyl ammoniumchloride, triphenyl phosphine, and a tris (2, 6-dimethoxy phenyl) phosphine, an ethyltriphenylphosphonium star's picture, and benzyl triphenyl phosphonium chloride, 2-methyl imidazole, and a 2-ethyl-4-methyl imidazole, etc. are raised, for example.

[0048] the case where the amount of the epoxy ring breakage catalyst used uses poly epoxy compounds other than a (b) component, a (b) component, and a (b) component here -- poly epoxy compounds other than a (b) component -- the 100 in all weight section -- receiving -- 0.001 - 10 weight section -- 0.01-1 weight section use is carried out preferably

[0049] The epoxy resin constituent of this invention can be used being able to dissolve or distribute water or the organic solvent. here as an organic solvent For example, an acetone, methyl isopropyl ketone, a propylene glycol monomethyl ether, Ketones, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and a cyclohexanone; A tetrahydrofuran, Ether, such as 1, 2-dimethoxyethane, 1, and 2-diethoxy ethane; Ethyl acetate, Ester, such as acetic-acid n-butyl; ISO - or n-butanol, ISO -, or n-propanol, Alcohols, such as amyl alcohol; Aromatic-hydrocarbon; turpentine, such as benzene, toluene, and a xylene, Terpene-hydrocarbon oils, such as D-limonene and a pinene; A mineral spirit, Paraffin series solvents, such as SUWAZORU #310 (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.) and Solvesso #100 (Exon Chemistry); A carbon tetrachloride, Halogenated-aromatics hydrocarbons [ , such as a halogenated aliphatic hydrocarbon; chlorobenzene ], such as chloroform, a trichloroethylene, and a methylene chloride; an aniline, a triethylamine, a pyridine, a dioxane, an acetic acid, an acetonitrile, a carbon disulfide, etc. are raised. These solvents can also be arbitrarily used [ also using independently and ] as two or more sorts of partially aromatic solvents.

[0050] Moreover, usually, the curing agent for epoxy resins can be used for the epoxy resin constituent of this invention, and aromatic polyamine, such as alicyclic polyamine; m-xylylene diamines, such as poly alkyl polyamine; 1, such as a diethylenetriamine, TORIECHIREN triamine, and a tetraethylenepentamine, 2-diamino cyclohexane, 1, the 4-diamino -3, 6-diethyl cyclohexane, and an isophorone diamine, a diamino diphenylmethane, and a diaminodiphenyl sulfone, is raised to it as this curing agent, for example. Moreover, these polyamine, phenyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, Bisphenol A-diglycidyl ether, The poly epoxy addition denaturation object manufactured by making various epoxy resins, such as glycidylethers, such as bisphenol F-diglycidyl ether, or glycidyl ester of a carboxylic acid, react by the conventional method; These organic polyamine, a phthalic acid, The amidation denaturation object manufactured by making carboxylic acids, such as an isophthalic acid and a dimer acid, react by the conventional method; These polyamine and aldehydes, such as formaldehyde, and a phenol, The MANNIHI-ized denaturation object manufactured by making the phenols which have the aldehyde-ized reactivity place of a piece at least react to nuclei, such as cresol, a xylenol, the third butylphenol, and a resorcinol, by the conventional method is raised. Furthermore, latency curing agents, such as a dicyandiamide, an acid anhydride, and imidazole derivatives, can also be used.

4 [0051] It responds to the epoxy resin constituent of this invention at the need. Moreover, curing catalyst; monoglycidyl ether A dioctyl phthalate, a dibutyl phthalate, benzyl alcohol, A diluent reactant [ , such as a coal tar, ], or non-reactant (plasticizer); A glass fiber, A carbon fiber, a cellulose, silica sand, cement, a kaolin, clay, an aluminum hydroxide, A bentonite, talc, a silica, an impalpable-powder silica, a titanium dioxide, carbon black, A bulking agent or pigment; gamma-aminopropyl triethoxysilane, such as graphite, an iron oxide, and bitumen matter, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-N'-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-ANIRINO propyl triethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, Gamma-methacryloxpropyl trimethoxy silane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, Silane coupling agents, such as gamma-mercapto propyltrimethoxysilane; A candelilla wax, Carnauba

wax, haze wax, eve TAROU, beeswax, lanolin, a spermaceti, A montan wax, a petroleum wax, a fatty-acid wax, fatty acid ester, lubricant; thickener; CHIKISOTORO pick agents, such as the fatty-acid ether, aromatic ester, and the aromatic ether, --; antioxidant; light-stabilizer; ultraviolet ray absorbent; flame-retarder; defoaming-agent; rust-proofer; colloidal silica -- Additives in ordinary use, such as a colloidal alumina, may be contained, and adhesive resins, such as a xylene resin and a petroleum resin, can also be further used together.

[0052] Uses, such as the copper clad laminate and sealing agent with which the epoxy resin constituent of this invention is used for an electronic-circuitry substrate, casting material, adhesives, and electrical insulating varnish; it can be used suitable for various uses as which fire retardancy is required, such as powder coatings and an anticorrosive paint.

[0053]

[Example] Although an example is shown below and the epoxy resin constituent of this invention is explained still in detail, this invention is not limited to these.

[0054] The example 1 (manufacture of compound No.7) of manufacture

It was dropped after dissolving the bisphenol A 114 weight section and the triethylamine 110 weight section in the methyl-ethyl-ketone 200 weight section, maintaining the screw (2, 6-dimethylphenyl) phosphoric-acid chloride 297 weight section at the temperature of 25-30 degrees C, and the esterification was performed. It was made to react at 25-30 degrees C after a dropping end for 2 hours. After filtration having removed the salt generated in the after [ a reaction end ] system and carrying out hydrochloric-acid acid rinsing of the filtrate, deliquoring was performed and the specified substance (a hydroxyl equivalent 485, 5.95% of Lynn contents) was obtained. Other \*\* phosphorus compounds similarly used for an example were manufactured.

[0055] The example 2 (manufacture of the poly epoxy compound) of manufacture

Into the flask equipped with reflux equipment, stirring equipment, a decompression device, and dropping equipment, the poly epoxy-compound (bisphenol A diglycidyl ether, weight-per-epoxy-equivalent 475,  $n=2.1$ , EP-1) 475 weight section, the epichlorohydrin 925 weight section, and the 50 % of the weight solution 1 weight section of tetramethyl ammoniumchloride are taught, and the sodium-hydroxide solution 108 weight section is put in 48% into dropping equipment. Sodium-hydroxide solution was dropped over 2 hours by the internal temperature of 50-60 degrees C, and 60torr under reflux, and azeotropic distillation removed water simultaneously. Adsorption filtration of the generated salt and the unreacted sodium hydroxide was carried out using an alkali adsorbent (KYO WORD 600 made from Republican Chemistry S), and filter aid cerite, and the epichlorohydrin solution was obtained. Epichlorohydrin was removed for this solution by 120 degrees C and 10torr, and the poly epoxy compound (EP-2) of a weight per epoxy equivalent 265 (G [ratio whose X is glycidyl group in general formula (I)] =86%) was obtained.

[0056] The example 3 (manufacture of the poly epoxy compound) of manufacture

The poly epoxy-compound (bisphenol A diglycidyl ether, weight-per-epoxy-equivalent 650,  $n=3.4$ , EP-3) 650 weight section, the epichlorohydrin 463 weight section, and the 50 % of the weight solution 1 weight section of tetramethyl ammoniumchloride are taught into the flask equipped with reflux equipment, stirring equipment, a decompression device, and dropping equipment, and it is 48% sodium-hydroxide solution 85 weight section ON \*\*\*\*\* in dropping equipment. Sodium-hydroxide solution was dropped over 2 hours by the internal temperature of 50-60 degrees C, and 60torr under reflux, and azeotropic distillation removed water simultaneously. Adsorption filtration of the generated salt and the unreacted sodium hydroxide was carried out using an alkali adsorbent (KYO WORD 600 made from Republican Chemistry S), and filter aid cerite, and the epichlorohydrin solution was obtained. Epichlorohydrin was removed for this solution by 120 degrees C and 10torr, and the poly epoxy compound (EP-4) of a weight per epoxy equivalent 340 (G= 65%) was obtained.

[0057] The example of manufacture 4 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.7 20 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -1) of

a weight per epoxy equivalent 395 and 1.0 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0058] The example of manufacture 5 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -2) of a weight per epoxy equivalent 520 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0059] The example of manufacture 6 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.7 15 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -3) of a weight per epoxy equivalent 360 and 0.7 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0060] The example of manufacture 7 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Temperature was lowered to 100 degrees C after that, and the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section was added, it mixed, and the Lynn-epoxy blend article (P-EP -4) of a weight per epoxy equivalent 385 and 2.0 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0061] The example of manufacture 8 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C, and the Lynn-epoxy blend article (P-EP -5) of a weight per epoxy equivalent 385 and 2.0 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0062] The example of manufacture 9 poly epoxy-compound (EP-2) 50 weight section, the poly epoxy-compound (o-cresol novolak epoxy resin, weight-per-epoxy-equivalent 210, softening temperature [ of 55 degrees C ], EP-5) 50 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Temperature was lowered to 100 degrees C after that, and the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section was added, it mixed, and the Lynn-epoxy blend article (P-EP -6) of a weight per epoxy equivalent 415 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0063] The example of manufacture 10 poly epoxy-compound (EP-4) 100 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -7) of a weight per epoxy equivalent 685 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0064] The example of manufacture 11 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.8 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -8) of a weight per epoxy equivalent 540 and amount [ of Lynn content 2.2 ] % was obtained.

[0065] The example of manufacture 12 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.10 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -9) of a weight per epoxy equivalent 500 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0066] The example of manufacture 13 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section, and compound No.11 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (P-EP -10) of a weight per epoxy equivalent 520 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

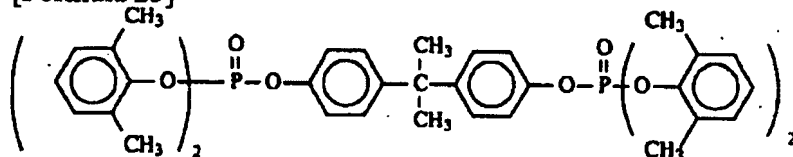
[0067] The example of manufacture 14 poly epoxy-compound (EP-1) 100 weight section, and compound No.7 40 weight sections were uniformly dissolved at 120-140 degrees C. Lowered temperature to 100 degrees C after that, added the ethyl triphenyl phosphonium bromide (ETPPBr) 0.5 weight section, it was made to react at 140-150 degrees C for 2 hours, and the \*\* Lynn Pori epoxy compound (H.P.-EP -1) of a weight per epoxy equivalent 1200 and 2.1 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0068] The example of manufacture 15 poly epoxy-compound (EP-2) 100 weight section and the \*\* phosphorus-compounds 40 weight section of following [-ized 25] were uniformly dissolved at 120-140 degrees C, and the Lynn-epoxy blend article (H.P.-EP -2) of a weight per epoxy equivalent 390 and 2.2 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0069] The example of manufacture 16 poly epoxy-compound (EP-1) 100 weight section and the \*\* phosphorus-compounds 40 weight section of following [-ized 25] were uniformly dissolved at 120-140 degrees C, and the Lynn-epoxy blend article (H.P.-EP -3) of a weight per epoxy equivalent 390 and 2.2 % of the weight of Lynn contents was obtained.

[0070]

[Formula 25]



[0071] The following evaluation examinations were performed using the \*\* Lynn Pori epoxy compound and Lynn-epoxy blend article which were obtained in the example of the example 1 above-mentioned manufacture. The result was shown in Table 1, 2, and 3.

[0072] (Fire retardancy) Using the compound shown in Table 1, 2, and 3, the test piece which followed UL-94 specification on the conditions for 180 degree-Cx 30 minutes was created, and fire-resistant evaluation was performed for 50 degree-Cx 1 hour according to UL-94 specification.

[0073] (Glass-transition temperature [Tg]) Using the compound shown in Table 1, 2, and 3, the test piece was created on the conditions for 180 degree-Cx 30 minutes, and glass-transition temperature was measured with the dynamic viscoelasticity testing machine of Vibron for 50 degree-Cx 1 hour.

[0074] (Alkali resistance) The compound shown in Table 1, 2, and 3 was applied to the tin plate, and the paint film was formed on the conditions for 180 degree-Cx 30 minutes for 50 degree-Cx 1 hour. The tin plate in which this paint film was formed was flooded with 10% of the weight of the sodium-hydroxide solution at 80 degrees C for 24 hours, and viewing estimated the paint film. The error criterion was taken as change-less O, \*\* as which ablation is regarded slightly, and ablation size x.

[0075]

[Table 1]



		実 施 例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
配 合 ( 重 量 部 )	P-E P-1	100					
	P-E P-2		100				
	P-E P-3			100			
	P-E P-4				100		
	P-E P-5					100	
	P-E P-6						100
	ジシアンジアミド	4	3	4	4	4	4
	2, 4 EMZ *	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	難燃性UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	Tg	141	131	150	138	103	145
	耐アルカリ性	○	○	○	○	△	○

\*1 2-エチル-4-イミダゾール

[0076]

[Table 2]

		実 施 例					
		1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
配 合 ( 重 量 部 )	P-E P-7	100					
	P-E P-8		100				
	P-E P-9			100			
	P-E P-10				100		
	E P - 2					80	80
	化合物 No 2					20	
	化合物 No 3						20
	ジシアンジアミド	4	3	4	4	4	4
	2, 4 EMZ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	難燃性UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	Tg	120	127	130	135	100	145
	耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○

[0077]

[Table 3]

		比 較 例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
配 合 ( 重 量 部 )	HP-EP-1	100				
	HP-EP-2		100			
	HP-EP-3			100		
	EP-1				100	
	EP-2					100
	ジシアジアミド	2	4	2	2	5
	2, 4 EM%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	難燃性UL94	V-0	V-0	V-0	NR	NR
	Tg	45	95	60	120	175
	耐アルカリ性	×	×	×	○	○

[0078] When the poly epoxy compound is independently used so that more clearly than the above-mentioned result (the example 1-4 of comparison, and example 1-5 of comparison), self-extinguishing does not have at all. a general-purpose bisphenol type epoxy resin and general-purpose (\*\*) of this invention -- although fire retardancy improves to V-0 when different \*\* phosphorus compounds from a component are combined (example 1-3 of comparison), only what is remarkably inferior in respect of physical properties, such as alkali resistance, is made the case (example 1-1 of comparison) where the \*\* phosphorus compounds of a bisphenol type a general-purpose epoxy resin and a general-purpose this invention are combined -- (\*\*) of this invention -- (\*\*) of the poly epoxy compound and this invention of a component -- although fire retardancy improves to V-0 similarly when different phosphorus compounds from a component are combined (example 1-2 of comparison), only what is remarkably inferior in respect of physical properties, such as alkali resistance, is made

[0079] on the other hand, (\*\*) of this invention -- the poly epoxy compound of a component, and (\*\*) -- by using combining the \*\* phosphorus compounds of a component, fire retardancy improves to V-0, and an improvement is found also in respect of physical properties, such as alkali resistance, (see the example 1-1 to 1-12)

[0080]

[Effect of the Invention] The epoxy resin constituent of this invention is what had little generating of a halogenated compound detrimental at the time of combustion, and was excellent in fire retardancy, and was excellent in the physical properties of a hardened material, and can be used suitable for the use as which fire retardancy is required especially.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-88138  
(P2002-88138A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 59/62

識別記号

F I  
C 0 8 G 59/62

データベース (参考)  
4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-280184 (P2000-280184)

(22) 出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 小川 亮

埼玉県南埼玉郡菰蒲町昭和20番地 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 寺尾 暁亮

東京都中央区日本橋室町2-3-14 古河  
ビル 旭電化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽島 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

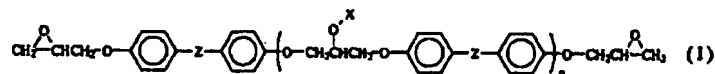
(57) 【要約】

【課題】 燃焼時に有害なハロゲン化合物の発生が少なく、難燃性に優れ、かつ、硬化物の物性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (イ) 下記一般式 (I) で表されるポリエポキシ化合物および (ロ) フェノール性水酸基を少な

くとも1個有する、芳香族ホスフィン酸エステル、芳香族ホスホン酸エステルおよび芳香族リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の含リン化合物を配合してなるエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(式中、nは0、1～20の数を表し、Zは直接結合、炭素原子数1～4のアルキリデン基またはSO<sub>2</sub>を表

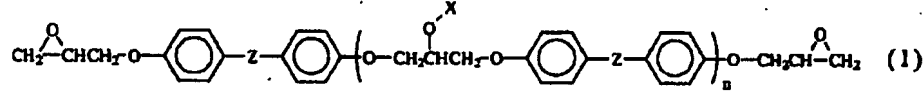
し、Xは水素原子またはグリシジル基を表すが、Xの10%以上はグリシジル基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 下記一般式 (I) で表されるポリエポキシ化合物および (ロ) フェノール性水酸基を少なくとも1個有する、芳香族ホスフィン酸エステル、芳香

族ホスホン酸エステルおよび芳香族リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の含リン化合物を配合してなるエポキシ樹脂組成物。

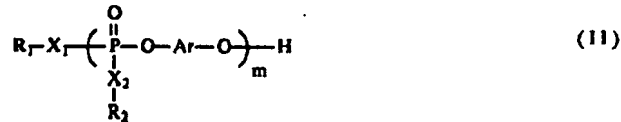
## 【化1】



(式中、nは0.1~20の数を表し、Zは直接結合、炭素原子数1~4のアルキリデン基またはSO<sub>2</sub>を表し、Xは水素原子またはグリシジル基を表すが、Xの10%以上はグリシジル基を表す。)

【請求項2】 (ロ) 含リン化合物が、下記一般式 (II) で表される含リン化合物である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

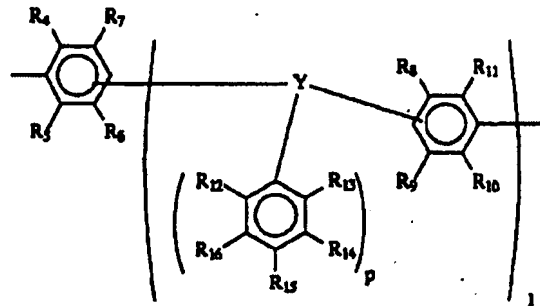
## 【化2】



(式中、mは1~5の数を表し、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は-O-、-N(R<sub>3</sub>)-または直接結合を表し、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はアルキル基、アリール基または-Ar-OHを表し、R<sub>3</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、あるいは

は、R<sub>3</sub> はR<sub>1</sub> またはR<sub>2</sub> と一緒になって環を形成することもでき、Arは下記【化3】の式で表される基を表す。)

## 【化3】



(式中、R<sub>4</sub>~R<sub>15</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基または水酸基を表し、Yはp=0のとき、直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-SO<sub>2</sub>-を表し、p=1のとき、-CR<sub>17</sub>-を表し、R<sub>17</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、1は0~2を表す。)

【請求項3】 (イ) 成分のポリエポキシ化合物が、上記一般式 (I) 中、nが1~15で、Xの30%以上がグリシジル基であるポリエポキシ化合物である請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (イ) 成分のポリエポキシ化合物100重量部に対し、(ロ) 成分の含リン化合物1~100重量部使用する請求項1~3の何れかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、エポキシ開環触媒を含有する請求項1~4の何れかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エポキシ樹脂組成物に関し、詳しくは、難燃性に優れ、電気・電子用途、

自動車用途、塗料などに好適に使用することができるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 エポキシ樹脂は、各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性などに優れるため、電子部品、電気機器、自動車部品などの成型品、塗料、接着剤、繊維処理剤などとして広く用いられている。

【0003】 エポキシ樹脂は可燃性であるため、電気機器、電子部品、自動車部品などの用途に使用する場合に、火災を防止あるいは遅延する目的で臭素化エポキシ樹脂を使用してきた。エポキシ樹脂に臭素に代表されるようなハロゲンを導入することにより難燃性が付与され、かつ、エポキシ基の高反応性により優れた硬化物が得られている。しかし、これら臭素化エポキシ樹脂を使用することで、燃焼時にハロゲン化水素などの有害な物質であるハロゲン化合物を生成することによって環境への悪影響が問題とされるようになってきた。このためハロゲン化合物を使用しない難燃性のエポキシ樹脂の要求

が高まっている。

【0004】上記のような問題を解消するために、ハロゲン化合物に代えてリン化合物を使用することで難燃性を付与することが試みられており、リン系難燃剤としては、トリフェニルホスフェートが一般的に知られている。しかし、トリフェニルホスフェートは、揮散性が高く、難燃化効果が小さいばかりでなく、ブリードして樹脂の外観を損なったり、樹脂の軟化点を下げるなど、物性への影響も大きい欠点を有している。樹脂物性への影響を抑制する方法として特公昭54-32818号公報、特開平7-233184号公報などには熱硬化性樹脂にヒドロキシル基含有ポリリン酸エステルを添加することが提案されているが、未だ難燃化効果は不十分であった。

【0005】一方、通常ビスフェノール化合物のジグリシジルエーテルに対し、さらにその二級の水酸基にエピクロロヒドリンを反応させて得られる多官能のビスフェノール型エポキシ樹脂が提案されている（例えば、米国特許第4623701号明細書、特開平1-168722号公報、特開平3-255934号公報、特開平6-248055号公報、特開平6-298904号公報、特開平7-173250号公報など）。ここでも臭素化ビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル化合

物を使用することが提案されている。しかし、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂に含リン化合物を組み合わせて難燃化を図る試みは全くなされていない。

【0006】従って、本発明の目的は、燃焼時に有害なハロゲン化合物の発生が少なく、難燃性に優れ、かつ、硬化物の物性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

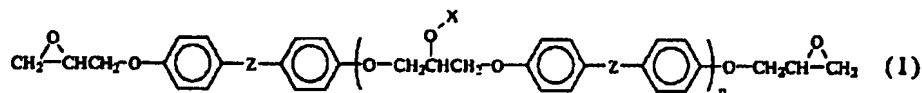
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエポキシ化合物および特定の含リン化合物を組み合わせて配合してなるエポキシ樹脂組成物が、難燃性に優れ、しかも種々の物性にも優れた硬化物を提供しうることを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、(イ)下記一般式(Ⅰ)で表されるポリエポキシ化合物および(ロ)フェノール性水酸基を少なくとも1個有する、芳香族ホスフィン酸エステル、芳香族ホスホン酸エステルおよび芳香族リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の含リン化合物を配合してなるエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【化4】



(式中、nは0.1~20の数を表し、Zは直接結合、炭素原子数1~4のアルキリデン基またはSO<sub>2</sub>を表し、Xは水素原子またはグリシジル基を表すが、Xの10%以上はグリシジル基を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。

【0011】上記一般式(Ⅰ)中、Zで表される炭素原子数1~4のアルキリデン基としては、例えば、メチリデン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデンなどの基があげられる。また、nは0.1~20、特に1~15の数を表し、Xは水素原子またはグリシジル基を表すが、Xの10%以上、特に30%以上がグリシジル基である。nが0.1未満あるいはXの10%未満しかグリシジル基でない場合には、三官能以上の多官能エポキシ化合物の含有量が少なくなるため、例えば、硬化物の強度が低下するなどの問題が生じるおそれがあるため好ましくない。

【0012】本発明の(イ)成分の上記一般式(Ⅰ)で表されるポリエポキシ化合物は、一分子中に二級水酸基を有するビスフェノール類のジグリシジルエーテルとエピクロロヒドリンとをアルカリおよび層間移動触媒の存在下に反応させることによって容易に製造することがで

きるものである。

【0013】ここで、アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどがあげられ、層間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、メチルトリデシルアンモニウムクロリド、N,N-ジメチルピロリジニウムクロリド、N-エチル-N-メチルピロリジニウムヨージド、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムブロミド、N-ベンジル-N-メチルピロリジニウムクロリド、N-エチル-N-メチルピロリジニウムブロミド、N-ブチル-N-メチルモルホリニウムヨージド、N-アリル-N-メチルモルホリニウムブロミド、N-メチル-N-ベンジルピペリジニウムクロリド、N-メチル-N-ベンジルピペリジニウムブロミド、N,N-ジメチルピペリジニウムヨージド、N-メチル-N-エチルピペリジニウムアセテート、N-メチル-N-エチルピペリジニウムヨージドなどがあげられ、中でもテトラメチルアンモニウムクロリドが好ましい。

【0014】本反応におけるエピクロロヒドリンの使用量は、ジグリシジルエーテルの水酸基1当量に対し、1

当量以上、特に2~10当量の範囲で使用され、アルカリはグリシジル化される水酸基1当量に対し、0.1~2.0モル、特に0.3~1.5モル使用され、層間移動触媒は、反応剤の全重量に対し、0.01~10モル%、特に0.2~2モル%使用される。本反応は炭化水素、エーテルまたはケトンのような溶媒下で行なうこともできるが、過剰のエピクロルヒドリンを溶媒として使用することもできる。本反応は20~100℃、特に30~80℃の範囲で行なわれ、20℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となり、100℃を越えると副反応が多く起こり好ましくない。この製法に関しては、例えば、H. BATZER AND S. A. ZAHIR, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL 19 PP. 609-617(1975)などに記載されている。また、特開平5-239181号公報には第二アルコールのグリシジルエーテルの製造方法が提案されているが、該方法を適用することもできる。また、特開平1-168722号公報および特開平5-5020号公報には、ジメチルスルホキシドを使用する方法が提案されており、この方法によって製造することもできる。

【0015】ここで、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するビスフェノール化合物のジグリシジルエーテルは、公知の化合物であり、ビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとを反応させて製造する一段法、あるいは低分子量のビスフェノール化合物のジグリシジルエーテルとビスフェノール化合物とを反応させて製造する二段法のいずれの方法でもよく、これを提供することのできるビスフェノール化合物としては、メチリデンビスフェノール（ビスフェノールF）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、ブチリデンビスフェノール、ピフェノール、スルホンビスフェノール（ビスフェノールS）などがあげられる。

【0016】本発明のエポキシ樹脂組成物には、(イ)成分のポリエポキシ化合物とともに他のポリエポキシ化合物を組み合わせて使用することもできる。その場合には、(イ)成分のポリエポキシ化合物が全ポリエポキシ化合物中、20重量%以上、特に40重量%以上を占めることが好ましく、20重量%未満では物性の劣る硬化物しか得られないおそれがあり好ましくない。

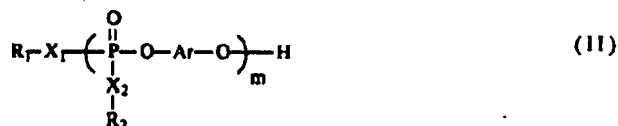
【0017】これら他のポリエポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラプロモビスフェノールA、1,3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1,4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1,1,3-トリ

ス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1,1,2,2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、ビスフェノールAノボラック、ビスフェノールFノボラック、テルペンジフェノール、（1-（4-（1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビスフェノールなどの多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；上記多価フェノール化合物にエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物のポリグリシジルエーテル化合物；上記多価フェノール化合物の水添物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ポリグリコール、チオグリコール、グリセリン、トリメチロールアロバン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジシクロペンタジエンジメタノールなどの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸などの脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジلمetakリレート単独重合体または共重合体；N,N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタンなどのグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジベートなどの環状オレフィン化合物のエポキシ化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体などのエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環化合物があげられる。また、これらのエポキシ樹脂は末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたものあるいは多価の活性水素化合物で高分子量化したものでよい。

【0018】本発明の(ロ)成分の含リン化合物は、フェノール性水酸基を少なくとも1個有する、芳香族ホスフィン酸エステル、芳香族ホスホン酸エステルおよび芳香族リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、具体的には下記一般式(II)で表される化

合物などがあげられる。

【0019】

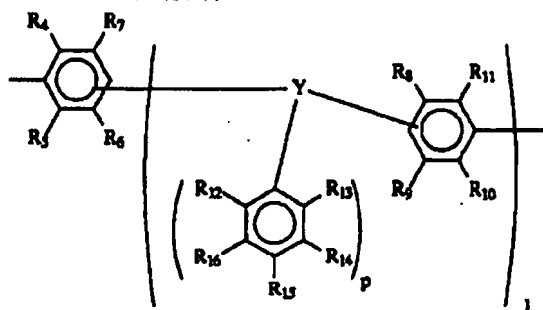


(式中、mは1～5の数を表し、 $X_1$  および  $X_2$  は—O—、—N( $R_3$ )—または直接結合を表し、 $R_1$  および  $R_2$  はアルキル基、アリール基または—Ar—OHを表し、 $R_3$  は水素原子またはアルキル基を表し、あるいは、 $R_3$  は  $R_1$  または  $R_2$  と一緒になって環を形成する

こともでき、Arは下記【化6】の式で表される基を表す。)

【0020】

【化6】



(式中、 $R_4 \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基または水酸基を表し、Yはp=0のとき、直接結合、—CH<sub>2</sub>—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—または—SO<sub>2</sub>—を表し、p=1のとき、—CR<sub>17</sub>—を表し、 $R_{17}$ は水素原子またはアルキル基を表し、1は0～2を表す。)

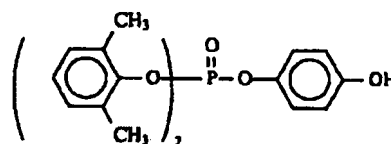
【0021】上記一般式(II)中、 $R_1$  および  $R_2$  で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルなどの基があげられ、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルがあげられ、これらは上記アルキル基によって1～5置換されたものでもよい。また、 $R_3$  ならびに  $R_4 \sim R_{17}$  で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシルなどがあげられる。また、 $R_3$  と  $R_1$  または  $R_2$  とにより形成することのできる環としては、例えば、ヒペリジン環などがあげられる。

【0022】これら一般式(II)で表される含リン化合物を下記に具体的に記載する。

【0023】

【化7】

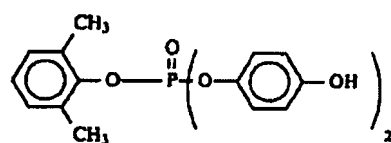
化合物No.1



【0024】

【化8】

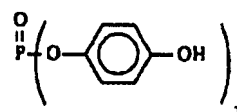
化合物No.2



【0025】

【化9】

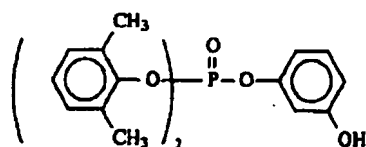
化合物No.3



【0026】

【化10】

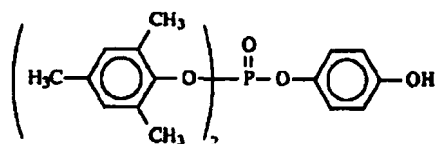
化合物No 4



【0027】

【化11】

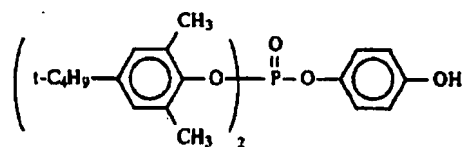
化合物No 5



【0028】

【化12】

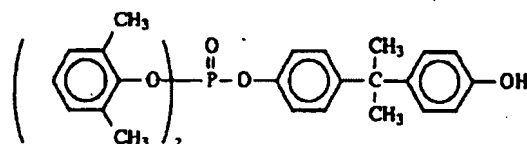
化合物No 6



【0029】

【化13】

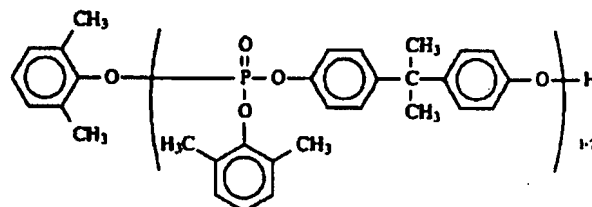
化合物No 7



【0030】

【化14】

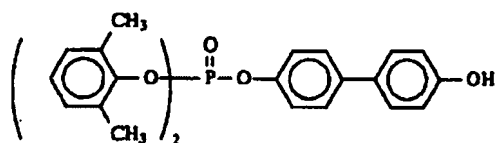
化合物No 8



【0031】

【化15】

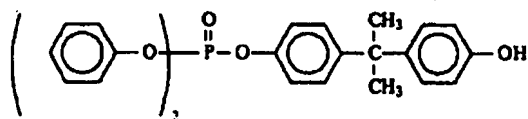
化合物No 9



【0032】

【化16】

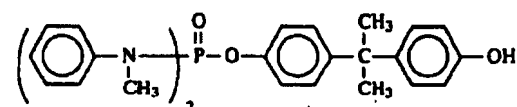
化合物No 10



【0033】

【化17】

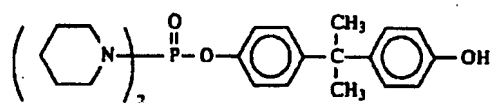
化合物No 11



【0034】

【化18】

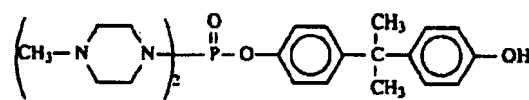
化合物No 12



【0035】

【化19】

化合物No 13

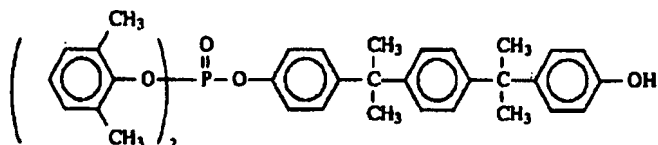


【0036】

【化20】



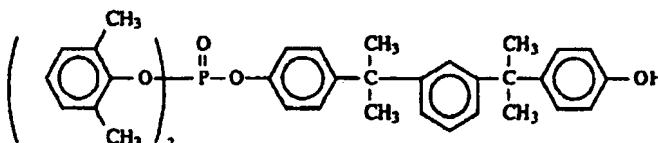
化合物No 14



【0037】

【化21】

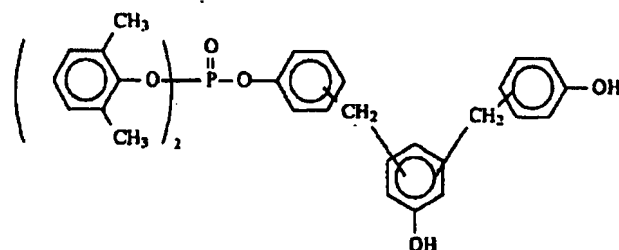
化合物No 15



【0038】

【化22】

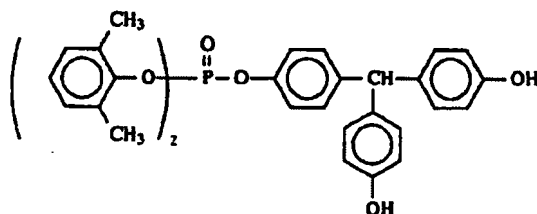
化合物No 16



【0039】

【化23】

化合物No 17



【0040】これらの含リン化合物の中でも、骨格中にフェノール性水酸基を1個だけ有するものがポリエポキシ化合物と組み合わせた際の安定性に優れるため好ましく、さらに、一般式(II)中、Arで表される基中の1が1または2のものが耐水性に優れるため好ましい。

【0041】本発明の(ロ)成分の含リン化合物の合成方法は、特に限定されるものではなく、通常のリン酸エステル化合物と同様にして合成でき、例えば化合物No. 1の場合、2,6-ジメチルフェノールとオキシ塩化リンとをアミン系触媒の存在下に加熱脱塩酸したのち、ハイドロキノンをルイス酸触媒によりさらに反応させることで容易に合成できる。ここで、副反応生成物として、両末端がリン酸エステル化されてなる化合物などが得られたり、未反応のハイドロキノンが残留することがあるが、本発明の含リン化合物の含有量が50重量%を超えるものであればそのまま使用することができる。ただし、トリ(置換基含有)フェニルホスフェートが残

留した場合には物性に悪影響を与えるおそれがあるため好ましくない。2,4-位にメチル基を有するフェノール(一般式(II)中、Arで表される基中のR<sub>4</sub>およびR<sub>6</sub>がメチル基であるもの)を使用することでジフェニル体を選択的に得ることができるため好ましい。

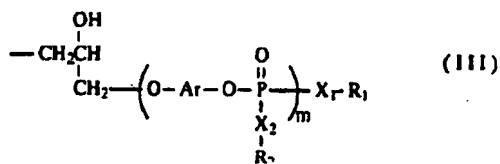
【0042】本発明は(イ)成分のポリエポキシ化合物および(ロ)成分の含リン化合物を組み合わせて用いることで難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供するものであるが、その組み合わせ比率は、(イ)成分、および(イ)成分以外のポリエポキシを使用した場合には(イ)成分以外のポリエポキシ化合物を合わせて100重量部に対して、(ロ)成分の含リン化合物1~100重量部、好ましくは5~50重量部とし、さらに、(イ)成分、(ロ)成分、(イ)成分以外のポリエポキシを使用した場合には(イ)成分以外のポリエポキシ化合物および硬化剤の総量に対して、リン含有率が0.1~10重量%、好ましくは0.5~8重量%となる量使

用することで難燃性および種々の物性に優れたものが得られるため好ましい。

【0043】(イ)成分に対して(ロ)成分を混合した場合、硬化物中においては(イ)成分のグリシジル基と(ロ)成分の一部または全部が付加反応し、下記式(II I)なる部分構造を形成していると考えられるが、未反応の(ロ)成分の量が多いと耐アルカリ性が低下する傾向があるので、上記の付加反応を促進しうるエポキシ開環触媒を併用するかあるいは(イ)成分と(ロ)成分を予め付加反応させることが好ましい。

【0044】

【化24】



【0045】上記ことから考えて、(イ)成分のポリエポキシ化合物の1エポキシ当量に対して、(ロ)成分の含リン化合物1モル未満、好ましくは0.1～0.8モルとなる量使用されることが望まれる。

【0046】(イ)成分に対して(ロ)成分を予め付加する方法に関しては、公知の方法によって行うことができる。反応は必要に応じてエポキシ開環触媒を使用し、適当な溶媒を用いて、30～200℃の加熱下、必要に応じて減圧下で撹拌することで行われる。反応溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類ならびにこれら2種類以上の混合溶媒などがあげられる。

【0047】上記エポキシ開環触媒としては、例えば、ベンジルジメチルアミンなどの第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィンなどのホスフィン類、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などがあげられる。

【0048】ここでエポキシ開環触媒の使用量は、(イ)成分、(ロ)成分、および(イ)成分以外のポリエポキシ化合物を使用する場合には(イ)成分以外のポリエポキシ化合物を合わせて100重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは0.01～1重量部使用される。

【0049】本発明のエポキシ樹脂組成物は、水あるいは有機溶剤に溶解あるいは分散させて使用することができ、ここで有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルイソプロピルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル類；イソ-またはn-ブタノール、イソ-またはn-プロパノール、アミルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；テレピン油、D-リモネン、ピネンなどのテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310(丸善石油化学(株))、ソルベッソ#100(エクソン化学(株))などのパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素などがあげられる。これらの溶剤は単独で用いることも、また任意に2種類以上の混合溶剤として用いることも可能である。

【0050】また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、通常、エポキシ樹脂用の硬化剤を使用することができ、該硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキルポリアミン類；1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン類；m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミン類などがあげられる。また、これらのポリアミン類と、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類またはカルボン酸のグリシジルエステル類などの各種エポキシ樹脂とを常法によって反応させることによって製造されるポリエポキシ付加変性物；これらの有機ポリアミン類と、フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸などのカルボン酸類とを常法によって反応させることによって製造されるアミド化変性物；これらのポリアミン類とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類およびフェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール、レゾルシンなどの核に少なくとも一個のアルデヒド化反応性場所を有するフェノール類とを常法によって反応させることによって製造されるマンニッチ化変性物などがあげられる。さらに、ジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類などの潜在性硬化剤も使用できる。

【0051】また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、

必要に応じて、硬化触媒；モノグリシジルエーテル類、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタールなどの反応性または非反応性の希釈剤（可塑剤）；ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ペントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、澱青物質などの充填剤もしくは顔料； $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $N'$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（ $N$ -ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピトリメトキシシランなどのシランカップリング剤；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪酸ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテルなどの潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどの常用の添加物を含有してもよく、さらに、キシレン樹脂、石油樹脂などの粘着性の樹脂類を併用することもできる。

【0052】本発明のエポキシ樹脂組成物は、電子回路基板に用いられる銅張積層板、封止材、注型材、接着剤、電気絶縁塗料などの用途；粉体塗料、防食塗料など難燃性の要求される種々の用途に好適に使用することができる。

【0053】

【実施例】以下実施例を示して本発明のエポキシ樹脂組成物を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】製造例1（化合物No. 7の製造）

ビスフェノールA 114重量部およびトリエチルアミン 110重量部をメチルエチルケトン 200重量部に溶解後、ビス（2，6-ジメチルフェニル）リン酸クロライド 297重量部を温度 25～30℃に保ちながら滴下し、エステル化を行った。滴下終了後 25～30℃で 2時間反応させた。反応終了後系内に生成した塩をろ過により除去し、ろ液を塩酸性水洗した後、脱溶媒を行い目的物（水酸基当量 485、リン含有量 5.95%）を得た。同様にして実施例に使用する他の含リン化合物を製造した。

【0055】製造例2（ポリエポキシ化合物の製造）

還流装置、攪拌装置、減圧装置および滴下装置を備えたフラスコ中に、ポリエポキシ化合物（ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量 475、 $n=2$ 、1、EP-1）475重量部、エピクロルヒドリン 925重量部およびテトラメチルアンモニウムクロライド 50重量%水溶液 1重量部を仕込み、滴下装置中に 48%水酸化ナトリウム水溶液 108重量部を入れておく。水酸化ナトリウム水溶液を還流下 50～60℃の内部温度、60 torr で 2時間かけて滴下し、同時に水を共沸蒸留により除去した。アルカリ吸着剤（共和化学（株）製キョーワード 600S）とろ過助剤セライトを用いて、生成した食塩と未反応の水酸化ナトリウムを吸着ろ過し、エピクロルヒドリン溶液を得た。この溶液を 120℃、10 torr でエピクロルヒドリンを除去し、エポキシ当量 265（G〔一般式（I）において、Xがグリシジル基である比率〕=86%）のポリエポキシ化合物（EP-2）を得た。

【0056】製造例3（ポリエポキシ化合物の製造）

還流装置、攪拌装置、減圧装置および滴下装置を備えたフラスコ中に、ポリエポキシ化合物（ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量 650、 $n=3$ 、4、EP-3）650重量部、エピクロルヒドリン 463重量部およびテトラメチルアンモニウムクロライド 50重量%水溶液 1重量部を仕込み、滴下装置中に 48%水酸化ナトリウム水溶液 85重量部を入れておく。水酸化ナトリウム水溶液を還流下 50～60℃の内部温度、60 torr で 2時間かけて滴下し、同時に水を共沸蒸留により除去した。アルカリ吸着剤（共和化学（株）製キョーワード 600S）とろ過助剤セライトを用いて、生成した食塩と未反応の水酸化ナトリウムを吸着ろ過し、エピクロルヒドリン溶液を得た。この溶液を 120℃、10 torr でエピクロルヒドリンを除去し、エポキシ当量 340（G=65%）のポリエポキシ化合物（EP-4）を得た。

【0057】製造例4

ポリエポキシ化合物（EP-2）100重量部および化合物No. 7 20重量部を 120～140℃で均一に溶解した。その後温度を 100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド（ETPPBr）0.5重量部を加え、140～150℃で 2時間反応させ、エポキシ当量 395、リン含有量 1.0重量%の含リンポリエポキシ化合物（P-EP-1）を得た。

【0058】製造例5

ポリエポキシ化合物（EP-2）100重量部および化合物No. 7 40重量部を 120～140℃で均一に溶解した。その後温度を 100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド（ETPPBr）0.5重量部を加え、140～150℃で 2時間反応させ、エポキシ当量 520、リン含有量 2.1重量%の含リンポリエポキシ化合物（P-EP-2）を得た。

## 【0059】製造例6

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 7 15重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量360、リン含有量0.7重量%の含リンポリエポキシ化合物 (P-EP-3) を得た。

## 【0060】製造例7

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 7 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え混合し、エポキシ当量385、リン含有量2.0重量%のリン-エポキシブレンド品 (P-EP-4) を得た。

## 【0061】製造例8

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 7 40重量部を120~140℃で均一に溶解し、エポキシ当量385、リン含有量2.0重量%のリン-エポキシブレンド品 (P-EP-5) を得た。

## 【0062】製造例9

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 50重量部、ポリエポキシ化合物 (オルトクレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量210、軟化点55℃、EP-5) 50重量部および化合物No. 7 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え混合し、エポキシ当量415、リン含有量2.1重量%のリン-エポキシブレンド品 (P-EP-6) を得た。

## 【0063】製造例10

ポリエポキシ化合物 (EP-4) 100重量部および化合物No. 7 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量685、リン含有量2.1重量%の含リンポリエポキシ化合物 (P-EP-7) を得た。

## 【0064】製造例11

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 8 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフ

フェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量540、リン含有量2.2重量%の含リンポリエポキシ化合物 (P-EP-8) を得た。

## 【0065】製造例12

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 10 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量500、リン含有量2.1重量%の含リンポリエポキシ化合物 (P-EP-9) を得た。

## 【0066】製造例13

ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および化合物No. 11 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量520、リン含有量2.1重量%の含リンポリエポキシ化合物 (P-EP-10) を得た。

## 【0067】製造例14

ポリエポキシ化合物 (EP-1) 100重量部および化合物No. 7 40重量部を120~140℃で均一に溶解した。その後温度を100℃まで下げ、エチルトリフェニルフォスホニウムブロミド (ETPPBr) 0.5重量部を加え、140~150℃で2時間反応させ、エポキシ当量1200、リン含有量2.1重量%の含リンポリエポキシ化合物 (HP-EP-1) を得た。

## 【0068】製造例15

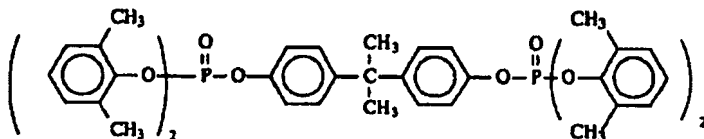
ポリエポキシ化合物 (EP-2) 100重量部および下記〔化25〕の含リン化合物40重量部を120~140℃で均一に溶解し、エポキシ当量390、リン含有量2.2重量%のリン-エポキシブレンド品 (HP-EP-2) を得た。

## 【0069】製造例16

ポリエポキシ化合物 (EP-1) 100重量部および下記〔化25〕の含リン化合物40重量部を120~140℃で均一に溶解し、エポキシ当量390、リン含有量2.2重量%のリン-エポキシブレンド品 (HP-EP-3) を得た。

## 【0070】

## 〔化25〕



## 【0071】実施例1

上記製造例で得られた含リンポリエポキシ化合物および

リン-エポキシブレンド品を用いて以下の評価試験を行った。その結果を表1、表2および表3に示した。

【0072】(難燃性)表1、表2および表3に示す配合物を用いて、50℃×1時間、180℃×30分の条件にてUL-94規格に従った試験片を作成し、UL-94規格に準じて難燃性の評価を行った。

【0073】(ガラス転位温度(Tg))表1、表2および表3に示す配合物を用いて、50℃×1時間、180℃×30分の条件にて試験片を作成し、パイロンの動的粘弾性試験機によってガラス転位温度を測定した。

【0074】(耐アルカリ性)表1、表2および表3に

示す配合物をブリキ板に塗布し、50℃×1時間、180℃×30分の条件にて塗膜を形成した。該塗膜を形成したブリキ板を10重量%の水酸化ナトリウム溶液に80℃で24時間浸漬し、その塗膜を目視によって評価した。評価基準は、変化なし○、わずかに剥離が見られる△、剥離大×とした。

【0075】

【表1】

		実 施 例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
配 合 ( 重 量 部 )	P-E P-1	100					
	P-E P-2		100				
	P-E P-3			100			
	P-E P-4				100		
	P-E P-5					100	
	P-E P-6						100
	ジシアンジアミド	4	3	4	4	4	4
	2,4EMZ *	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	難燃性UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	Tg	141	131	150	138	103	145
	耐アルカリ性	○	○	○	○	△	○

\*1 2-エチル-4-イミダゾール

【0076】

【表2】

		実 施 例					
		1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
配 合 ( 重 量 部 )	P-E P-7	100					
	P-E P-8		100				
	P-E P-9			100			
	P-E P-10				100		
	E P - 2					80	80
	化合物 No 2					20	
	化合物 No 3						20
	ジシアンジアミド	4	3	4	4	4	4
	2, 4 E M Z	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	難燃性 U L 9 4	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
評 価 結 果	Tg	120	127	130	135	100	145
	耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○

【0077】

【表3】

		比 較 例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
配 合 ( 重 量 部 )	HP-EP-1	100				
	HP-EP-2		100			
	HP-EP-3			100		
	E P - 1				100	
	E P - 2					100
	ジシアンジアミド	2	4	2	2	5
	2, 4 E M Z	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	難燃性 U L 9 4	V-0	V-0	V-0	NR	NR
	Tg	45	95	60	120	175
	耐アルカリ性	×	×	×	○	○

【0078】上記の結果より明らかなように、ポリエポキシ化合物を単独で使用情况（比較例1-4および比較例1-5）には、全く自己消火性は有さない。汎用のビスフェノール型のエポキシ樹脂と本発明の（ロ）成分と異なる含リン化合物を組み合わせた場合（比較例1-3）には、難燃性はV-0まで改善されるが、耐アルカリ性などの物性面で著しく劣るものしかできない。汎用のビスフェノール型のエポキシ樹脂と本発明の含リン化合物を組み合わせた場合（比較例1-1）にも、本発

明の（イ）成分のポリエポキシ化合物と本発明の（ロ）成分と異なるリン化合物を組み合わせた場合（比較例1-2）にも、同様に難燃性はV-0まで改善されるが、耐アルカリ性などの物性面では著しく劣るものしかできない。

【0079】これに対して、本発明の（イ）成分のポリエポキシ化合物と（ロ）成分の含リン化合物とを組み合わせる用いることにより、難燃性はV-0まで改善され、耐アルカリ性などの物性面でも改善が見られる（実

施例1-1~1-12を参照)。

【0080】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、燃焼時

に有害なハロゲン化合物の発生が少なく、難燃性に優れ、かつ、硬化物の物性に優れたもので、特に、難燃性の要求される用途に好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 脇 弘史

埼玉県南埼玉郡菟浦町昭和沼20番地 旭電  
化工業株式会社内

Fターム(参考) 4J036 AA02 AD01 AD08 AD20 AK19

DA01 DB05 DB30 DD07 JA01

JA06